УДК 621.762

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДОВ ПРЕССОВАНИЯ КОРУНДО-ЦИРКОНИЕВЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Ю.М. Анненков, В.В. Иванов, А.С. Ивашутенко, А.А. Кондратюк

Томский политехнический университет
E-mail: Annenkov_tpu@mail.ru

Представлен сравнительный анализ методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности, а также влияния пластификатора на эффективность процесса компактирования. Показано, что наиболее плотные компакты с низкой температурой спекания получаются магнитно-импульсным прессованием. Предлагается использовать магнитно-импульсный метод прессования оксидных порошков как основной способ компактирования при производстве корундо-циркониевой нанокерамики.

Введение

Компактирование является одной из главных технологических операций, обеспечивающей получение высококачественной керамики. Задача современных методов формования изделий из порошков – добиться плотности компакта, составляющей 70...90 % от плотности беспористой структуры [1, 2]. Это условие трудно выполнить традиционными способами формования порошков (шликерное литье, экструзия, статические виды прессования), поэтому необходимо применение новых способов консолидации порошков, к которым, в первую очередь, относится импульсное компактирование.

Эффективность компактирования оценивается по величине пористости компакта – чем ниже пористость, тем выше эффективность компактирования. Пористость определяется по формуле [2]:

$$П_{ПОР} = (1 - \rho / \rho_T) \cdot 100\,\%,$$

где ρ_T – теоретическая (рентгенографическая) плотность беспористого материала, ρ – плотность порошкового компакта.

В данной статье излагаются результаты по изучению эффективности различных способов прессования ультра- и среднедисперсных оксидных порошков. В качестве нетрадиционного метода консолидации порошков рассматривается магнитно-импульсное прессование.

Таким образом, целью настоящей работы является получение доказательных аргументов в пользу наиболее эффективного метода прессования оксидных порошков, позволяющего сформовать порошковые компакты с максимальной плотностью.

Используемые порошки и методы их прессования

Компактированию подвергались ультрадисперсные оксидные порошки, полученные с помощью плазмохимического синтеза. В основе технологии синтеза порошков лежит термическое разложение сильно диспергированных водных растворов соответствующих солей металлов в плазме высокочастотного разряда [1]. Размер частиц порошка по данным электронной микроскопии не превышал 0,5 мкм. В работе использовались следующие составы ультрадисперсных порошков на основе оксида алюминия и диоксида циркония.

Состав С1 – 20 %[1] Al_2O_3 – 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3),
Состав С2 – 97 % ZrO_2 – 3 % Y_2O_3.

Объектами исследования являлись также корундовые порошки средней дисперсности с размером частиц около 10...20 мкм – состав С3. Дисперсность этих порошков определялась с помощью оптического микроскопа фирмы «NEOFOT».

По данным электронно-микроскопических снимков (рис. 1) и рентгеноструктурного анализа, ультрадисперсные порошки состава С1 состояли из поликристаллов ZrO_2-Y_2O_3 в форме чешуек и полых сфероидов размером 0,1...1 мкм, при этом кристаллиты, из которых состояли поликристаллы, имели размеры 20...40 нм.

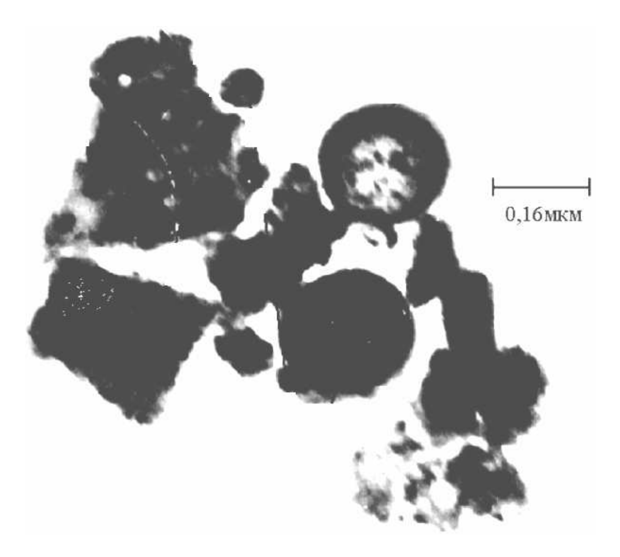


Рис. 1. *Электронно-микроскопический снимок 20 % Al_2O_3 – 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3), полученный с помощью ЭВМ – 100*

Рентгеноструктурный анализ корундового порошка (состав С3) свидетельствует о том, что размер кристаллитов, из которых состоят поликристаллические частички, не превышает 130 нм.

[1] Здесь и далее по тексту концентрация приведена в мас. %

Пластификаторами являлись дистиллированная вода и водный раствор поливинилового спирта (2,5 %), которые добавлялись в исходные порошки в количестве 20 %.

В работе исследовались следующие способы прессования:

1) Одноосное прессование в одно- и двухстороннем режимах. Изучалось влияние давления в интервале от 100 до 800 МПа и пластификатора на эффективность прессования порошка.
2) Ультразвуковое компактирование (УЗК) проводилось в пресс-форме, которая возбуждалась ультразвуком от генератора с частотой 23 кГц и мощностью 5 кВт. Статическое давление прессования при этом равнялось 50 МПа [3, 5].
3) Гидростатическое обжатие образцов осуществлялось в сосуде с машинным маслом, в котором развивалось давление до 800 МПа.
4) Магнитно-импульсное компактирование [4].

При изучении консолидации нанокристаллических порошков центральное место в данной работе занимало магнитно-импульсное прессование порошков, которое проводилось на магнитно-импульсном прессе Института электрофизики УРО РАН [4].

Порошок в специальной пресс-форме подвергался обезгаживанию при давлении ~1 Па при 450 °С. После этого с помощью магнитно-импульсного пресса на пуансон подавался импульс давления в течение 300 мкс, величина которого в максимуме составляла 1,4 ГПа.

Основные характеристики магнитно-импульсного пресса:

- импульсная магнитная сила (F_m) ....≤ 850 кН;
- энергия (E) и напряжение (U) разряда ..30 кДж, 5 кВ;
- магнитное поле индуктора (B) ....10...15 Т;
- ток индуктора (I) ....до 50 кА;
- диаметр прессовок (d) ....до 30 мм,
- высота прессовок (h) ....до 20 мм,
- давление прессования (P) ....1,4 ГПа,
- длительность импульсов тока (τ) ....300 мкс.

Устройство и принцип действия магнитно-импульсного пресса представлены на рис. 2. Индуктор (1) представляет собой плоскую спираль из медной ленты, витки которой изолированы друг от друга и жестко зафиксированы. Он включен в цепь емкостного накопителя энергии C и сильноточного коммутатора K. Емкостной накопитель состоит из 12 конденсаторов марки К41-Н7 емкостью 100 мкФ и напряжением на обкладках 5 кВ, соединенных параллельно прочной медной шиной. При замыкании контактов коммутатора K батарея конденсаторов C разряжается на индуктор, вызывая протекание импульсного тока. Этот ток создает интенсивное магнитное поле, которое индуцирует в концентраторе (2) ток, направленный противоположно току в индукторе (направления токов на рисунке изображены в виде точек и крестов). По закону Ампера токи индуктора и концентратора отталкиваются, что вызывает возникновение силы, оказывающей давление на концентратор. Поскольку последний механически соединен с пуансоном (3), то в пресс-форме (4) создается давление прессования, которое может достигать нескольких ГПа. В процессе прессования можно осциллографически регистрировать временные зависимости тока в индукторе I и прессующей силы F_m, измеряемой тензорезистивным датчиком.

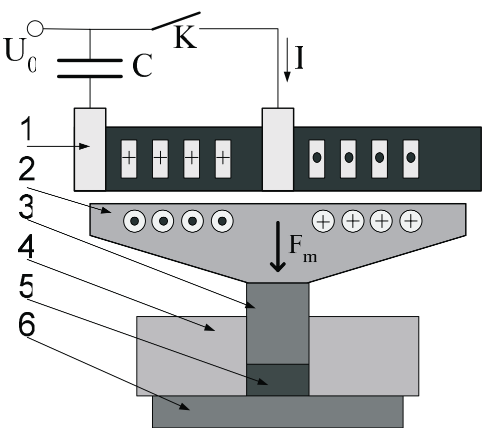


Рис. 2. *Схема установки по магнитно-импульсному прессованию: 1) индуктор, 2) концентратор, 3) пуансон, 4) пресс-форма, 5) порошок, 6) основание*

Магнитно-импульсное прессование имеет ряд преимуществ: простота оборудования, безопасность, высокий КПД и большие импульсные давления. На данной установке получена опытная партия прессовок нанокристаллического порошка диоксида циркония.

Результаты экспериментов по компактированию порошков

На рис. 3 приведены результаты одноосного и гидростатического прессования корундо-циркониевых (КЦ) порошков различной дисперсности.

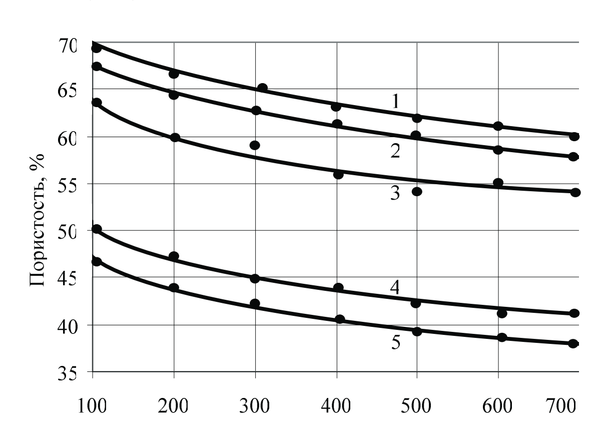


Рис. 3. *Зависимость пористости компактов от давления формования оксидных порошков. Прессование: 1) одноосное одностороннее С1, 2) одноосное одностороннее С1 + 20 % поливинилового спирта, 3) гидростатическое С2, 4) одноосное одностороннее С3, 5) одноосное двухстороннее С3*

Пористость компактов из ультрадисперсных порошков с ростом давления прессования уменьшается в интервале 70...55 % (кривые 1, 2, 3). Компактирование с пластификатором (кривая 2) дает более плотные прессовки. Гидростатическое прессование характеризуется кривой 3 и обеспечивает минимальную пористость компактов на уровне 55 %. Кривые 4, 5 определяют зависимости пористости от давления прессования при разных режимах для среднедисперсных корундовых порошков состава С3.

Пористость образцов изготовленных одноосным двухсторонним прессованием (кривая 5) ниже на 4 %, чем для образцов полученных в режиме одноосного одностороннего прессования (кривая 4).

В таблице приведены сводные данные по компактированию порошков разными методами. Результаты одноосного и гидростатического компактирования, свидетельствуют о том, что пористость прессовок в зависимости от режима прессования изменяется в пределах 65...43 %, при этом наименьшей пористостью обладают компакты, полученные гидростатическим методом. Ультразвуковое прессование позволяет снизить пористость брикетов до 40 %. Самым эффективным способом прессования, из всех исследованных, является магнитно-импульсное компактирование. В этом случае удалось получить образцы с пористостью на уровне 27 %, что обеспечит заметное снижение температуры спекания.

Таблица. *Зависимость пористости прессовок от способа и условий компактирования*

<table>
<tr><th rowspan="2">Вид прессования</th><th colspan="3">Условия прессования</th><th rowspan="2">Пористость прессовок, %</th></tr>
<tr><th>Давление, МПа</th><th>Температура, °С</th><th>Состав</th></tr>
<tr><td>Одноосное одностороннее</td><td rowspan="7">500</td><td rowspan="6">20</td><td rowspan="3">С1</td><td rowspan="2">≈65</td></tr>
<tr><td>Одноосное одностороннее + пластификатор (вода)</td></tr>
<tr><td>Одноосное одностороннее + пластификатор (поливиниловый спирт)</td><td>60</td></tr>
<tr><td>Одноосное одностороннее</td><td rowspan="2">С3</td><td>43</td></tr>
<tr><td>Одноосное двухстороннее</td><td>40</td></tr>
<tr><td>Гидростатическое</td><td>С2</td><td>55</td></tr>
<tr><td>Ультразвуковое</td><td>90</td><td rowspan="2">С1</td><td>40</td></tr>
<tr><td>Магнитно-импульсное</td><td>1400</td><td>70</td><td>27</td></tr>
</table>

Обсуждение результатов по прессованию порошков

Как показано на рис. 3, ультрадисперсный порошок отличается низкой эффективностью прессования по сравнению с более крупными порошками. Этот результат закономерен и объясняется следующим образом.

Анализ рентгенограмм ультрадисперсных порошков показал, что кристаллиты диоксида циркония имеют средний размер 20...30 нм, а кристаллиты корунда не превышают 100...150 нм.

На поверхности кристаллитов велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые насыщаются при контакте частиц и обуславливают высокие адгезионные межчастичные силы. Поэтому для ультрадисперсных порошков адгезионные силы достигают больших величин, что обуславливает их сильную агломерацию. При этом агломераты достигают 0,1...1 мкм, о чем свидетельствуют данные электронно-микроскопических снимков (рис. 1). Следовательно, ультрадисперсный порошок состоит из сильно агломерированных нанокристаллических частиц. Кроме того, как видно из рис. 1, плазмохимические ультрадисперсные порошки содержат до 20 % пустотелых сфероидов. Все указанные факторы приводят к низкой эффективности прессования ультрадисперсных порошков. По этой причине пористость составов С1 и С2 выше, чем пористость состава С3 при одинаковых условиях прессования [7].

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что одноосное двухстороннее прессование уменьшает общую пористость прессовок по сравнению с односторонним режимом. Этот факт объясняется повышением однородности компакта за счет уменьшения влияния пристеночного трения.

Гидростатическое обжатие прессовок является эффективным методом получения высокоплотных компактов. В нашем случае эта процедура при давлении 500 МПа привела к уменьшению пористости образцов на 5...7 %, по сравнению с одноосным прессованием. Установленный факт связан, с тем, что давление прикладывается всесторонне, и полностью исключено влияние пристеночного трения.

Снижения величины пристеночного трения в процессе компактирования достигают использованием различных пластификаторов. Из полученных данных следует, что присутствие воды не оказывает существенного влияния на плотность компактов, однако раствор поливинилового спирта способствует уплотнению прессовок. При этом пористость образцов снижается на 5 %. По этой причине рекомендуется добавлять в исходные порошки пластификатор в виде водного раствора поливинилового спирта [6].

Данные таблицы свидетельствуют о высокой эффективности ультразвукового прессования. Ультразвук подавался как на матрицу, так и на пуансон. В обоих случаях достигнут хороший результат – пористость озвученных при прессовании образцов составляла 40 %. В работе [3] выполнены расчеты, результаты которых подтверждают предположение о том, что эффект ультразвукового компактирования обусловлен интенсивными перемещениями порошинок друг относительно друга. Показано, что соударяющиеся частички вещества испытывают давления, достигающие 100 МПа. Такие механические нагрузки при озвучивании способны вызывать разрушение полых сфероидов и агломератов. Полученный результат объясняется тем, что под действием ультразвука в пресс-образцах происходят перемещение, деформация, разрушение, утряска и укладка порошинок.

Как указывалось ранее, из всех исследованных способов прессования самым эффективным является магнитно-импульсный метод. Результаты опытов свидетельствуют о том, что при магнитно-импульсном прессовании формируется наиболее компактные образцы, плотность которых составляет 73 % от теоретической, что является залогом низкой температуры спекания, обеспечивающей получение нанокерамики. Этот результат получается при импульсном прессовании благодаря ослаблению сил пристеночного трения и адиабатичности процесса.

Спекание компактов, полученных разными методами прессования

Заключительный этап работы состоял в спекании корундо-циркониевых компактов состава С1, полученных одноосным и магнитно-импульсным прессованием.

Спекание проводилось в печи «Термокерамика» (завод «Эмитрон» г. Москва) с хромит-лантановыми нагревателями в атмосфере воздуха при температурах 1200...1700 °С в течении 90 мин.

Плотность спеченных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания и рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{m\rho_{в}}{m - m_{в}},$$

где m – масса образца, взвешенного в воздухе, $m_{в}$ – масса образца, взвешенного в воде, $\rho_{в}$ – плотность дистиллированной воды.

Результаты этих работ представлены на рис. 4. Для образцов, изготовленных по методике одноосного прессования, с ростом температуры спекания в интервале 1200...1700 °С пористость керамики уменьшается, достигая 5 % при 1700 °С. Для образцов, полученных магнитно-импульсным прессованием, пористость керамики изменяется по кривой с минимумом, и при температуре спекания 1350 °С она составляет всего 3 %.

Данный эффект объясняется тем, что образцы, полученные по методике магнитно-импульсного компактирования, спекаются уже при 1350 °С, и дальнейший рост температуры приводит к рекристаллизации, возникновению механических напряжений в межзёренных областях, растрескиванию образцов и, как следствие, к увеличению пористости, что и наблюдается на рис. 4.

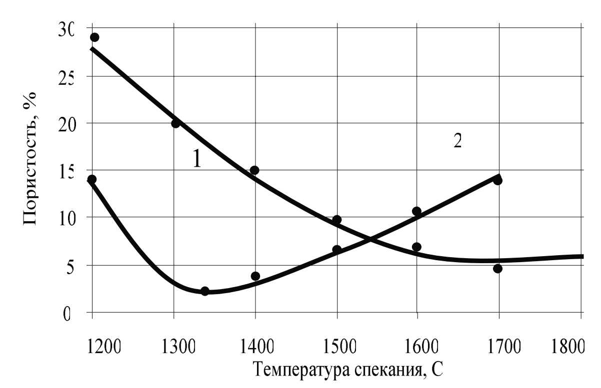


Рис. 4. *Зависимость пористости КЦ-керамики состава С1 от температуры спекания, полученной по методикам одноосного (кривая 1) и магнитно-импульсного прессования (кривая 2)*

Таким образом, высокая плотность компактов, полученная при магнитно-импульсном прессовании, обеспечивает уменьшение температуры спекания на 300...400 °С.

Рентгеноструктурный анализа образцов, спеченных в оптимальном режиме при 1350 °С, свидетельствует о том, что керамика находится в нанокристаллическом состоянии: кристаллические зерна для ZrO_2 имеют средний размер 100...120 нм, а для Al_2O_3 – 200...250 нм.

Заключение

Анализ методов компактирования выявил высокую эффективность магнитно-импульсного прессования, при котором плотность брикетов достигает уровня 0,7...0,8 от теоретического значения. Столь высокие значения плотности обусловлены импульсным быстропротекающим процессом прессования, определяющим низкий уровень пристеночного трения и адиабатичность процесса. Спекание компактов, изготовленных различными способами формования, показало, что образцы, полученные магнитно-импульсным прессованием, по сравнению с иными способами имеют более низкую температуру спекания (на 300...400 °С). Резкое снижение температуры спекания в результате импульсного прессования позволяет получить мелкозернистую керамическую структуру, не «отравленную» рекристаллизационными процессами. Соблюдение данного условия особенно важно при изготовлении нанокерамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.
2. Гогоци Г.А. Конструкционная керамика: получение, свойства, применение. – Киев: Наукова думка, 1994. – 365 с.
3. Дедов Н.В., Иванов Ю.Ф. и др. Ультрадисперсные порошки, полученные плазмохимическим методом // Стекло и керамика. – 1991. – № 10. – С. 17.
4. Анненков Ю.М., Апаров Н.Н., Соколов В.М. и др. Упрочнение корундо-циркониевой керамики при ультразвуковом компактировании ультрадисперсных порошков // Стекло и керамика. – 1994. – № 11–12. – С. 25–27.
5. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Ультразвуковое компактирование керамики // Наука, техника, инновации: Труды рег. научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Новосибирск, 2002. – С. 92-94.
6. Иванов В.В., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Прессуемость наноразмерных порошков Al_2O_3 при магнитно-импульсном нагружении // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 3. – С. 67–71.
7. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 223 с.